

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(11) DE 3029211 A1

(51) Int. Cl. 3:

C 08 F 14/06

C 08 F 2/18

C 08 F 263/00

C 08 F 265/00

(21) Aktenzeichen:

P 30 29 211.6

(22) Anmeldetag:

1. 8. 80

(43) Offenlegungstag:

18. 3. 82

(71) Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:

Kränze, Rolf, Dipl.-Chem. Dr.; Mielke, Ingolf, Dipl.-Chem.
Dr., 8261 Burgkirchen, DE

(52) Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Vinylchlorids

DE 3029211 A1

DE 3029211 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- oder Ppropf-copolymerisaten des Vinylchlorids durch Polymerisation von Vinylchlorid allein oder mit bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid, von mindestens einem Monomeren, das mit Vinylchlorid copolymerisierbar ist und/oder von mindestens einem Polymeren, das mit Vinylchlorid ppropfcopolymerisierbar ist, in wäßriger Suspension oder in Masse bei 30 bis 80 °C in Gegenwart von mindestens zwei öllöslichen, radikalbildenden, Peroxidgruppen enthaltenden Katalysatoren sowie gegebenenfalls von Suspendiermitteln und weiteren Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere Cumylperneodecanoat und 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, mindestens eines weiteren, für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten, Peroxidgruppen enthaltenden Katalysators, der eine 1 Stunden-Halbwert-Temperatur von 50 bis etwa 100 °C aufweist, eingesetzt.
5
10
15
20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an verwendeten Katalysatoren 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere beträgt.
25
30
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur von 40 bis 65 °C polymerisiert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche nach 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, Cumylperneodecanoat polymerisiert wird.
35

ORIGINAL INSPECTED

- 18 -2-

5. Verfahren nach einem der Ansprüche von 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, von mindestens einem für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten Katalysator außer Cumylperneodecanoat, der eine 1-Stunden-Halbwert-Temperatur von 50 bis 100 °C aufweist, polymerisiert wird.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche von 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von Cumylperneodecanoat und von mindestens einem Peroxydicarbonat, das 14 bis etw 40 C-Atome enthält, polymerisiert wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von Cumylperneodecanoat und von Bis-(4-t-butyl-cyclohexyl)-peroxydicarbonat polymerisiert wird.

20

- 3 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 80/F 918
Werk Gendorf

Dr.S/ei

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten des Vinylchlorids

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- oder Ppropfcopolymerisaten des Vinylchlorids durch Polymerisation von Vinylchlorid allein oder mit bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid, mindestens eines mit Vinylchlorid copolymerisierbaren Monomeren und/oder mindestens einem Polymeren, das mit Vinylchlorid ppropfcopolymerisierbar ist, in wäßriger Suspension oder in Masse in Gegenwart von mindestens zwei Peroxidgruppen enthaltenden Katalysatoren, von denen einer Cumylperneodecanoat ist.
- Die Polymerisation von Vinylchlorid verläuft nach einem radikalischen Mechanismus. Um die Polymerisationsreaktion zu starten, wird allgemein in Gegenwart von radikalbildenden Substanzen, die als Katalysator wirken, insbesondere von solchen Substanzen, die Peroxidgruppen enthalten, gearbeitet.
- Sofern die Polymerisation in wäßriger Suspension in Gegenwart eines Suspensionsstabilisators (Schutzkolloides) oder in der Masse durchgeführt wird, werden öllösliche Katalysatoren verwendet, das heißt solche, die im eingesetzten Monomeren oder Monomerengemisch löslich sind. Ein Überblick über ältere bekannte Verfahren findet sich beispielsweise in dem Buch "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerivate" von H. Kainer; Springer Verlag, 1965, Seiten 7, 8, 12 sowie 16 bis 25.

- 1 = 4 -

Es ist ferner bekannt, beispielsweise aus dem Buch von Harold A. Sarvetnick "Polyvinyl Chloride" van Nostrand Reinhold Company / New York (1969), Seite 42, daß bei-

5 spielsweise bei einer typischen Suspensionspolymerisa-

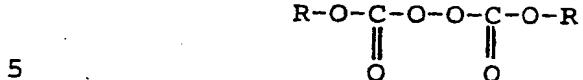
tion von Vinylchlorid gegen Ende der Polymerisations-

zeit ein Anstieg der Umsatzrate und damit der entwickel-
ten Wärmemenge erfolgt. Da die Eigenschaften des erzeug-
ten Polymeren von der Polymerisationstemperatur abhängen,
wird diese im allgemeinen während der Polymerisation
10 konstant gehalten, das heißt, gegen Ende der Polymeri-
sation muß eine unverhältnismäßig hohe Kühlkapazität
zur Verfügung stehen, um Temperaturkonstanz zu errei-
chen, insbesondere, wenn aus wirtschaftlichen Gründen
mit hohen Durchsatzleistungen und kurzen Zeiten bis
15 zur Beendigung der Polymerisation gearbeitet werden
soll. Um diesen Nachteil auszugleichen ist es aus der
DE-OS 19 15 386 bekannt, die Suspensionspolymerisation
von Vinylchlorid in Gegenwart eines Initiator(Katalysa-
tor)-Gemisches aus Acetylcylohexansulfonylperoxid und
20 entweder tert.-Butylperpivalat oder Di-isopropylper-
carbonat durchzuführen. Hierbei wird zwar eine gleich-
mäßige Verteilung der Wärmeabgabe während der Poly-
merisation erreicht, jedoch unter Inkaufnahme von er-
heblichen Polymerbelägen an den Reaktorwänden, wie
25 nachfolgender Vergleichsversuch B zeigt. Diese Wand-
beläge sind unerwünscht, da sie den Wärmeübergang von
der Polymerisationsmischung auf die Reaktorwand er-
schweren, damit die Kühlleistung des Reaktors herab-
setzen und außerdem das gebildete Polymerisat mit
30 Grobanteilen verunreinigen, wenn sich Teile dieses
Belages während der Polymerisation von der Wand ab-
lösen, was immer wieder vorkommt.

Es ist ferner aus DE-OS 21 39 680 bekannt, Vinylchlorid
35 in wässriger Suspension in Gegenwart zweier öllöslicher
radikalbildender Katalysatoren zu polymerisieren, von

- 5 -

denen einer entweder Acetylhexylsulfonylperoxid oder Lauroylperoxid ist und der andere ein Percarbonat der Formel



in der R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen enthaltenden Alkylresten substituierten oder unsubstituierten Cycloalkylrest oder Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeuten kann. Nach den Ausführungen der Schrift wird das Katalysatorgemisch eingesetzt, um eine Verbesserung der Eigenschaft des erzeugten Polymeren zu erreichen. Wie nachfolgender Vergleichsversuch C zeigt, ist das Katalysatorgemisch auch geeignet, einen gleichmäßigeren Temperaturverlauf während der Polymerisation zu erzielen, allerdings ebenfalls unter Inkaufnahme von Belagsbildung an den Reaktorwänden.

20 Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das die Nachteile der oben beschriebenen Verfahren nicht aufweist und es gestattet, bei kurzen Laufzeiten und ausgeglichener Wärmeabgabe während der Polymerisation zu arbeiten, wo-
 25 bei eine wesentlich geringere Belagsbildung an den Reaktorwänden festgestellt wird. Das neue Verfahren zur Herstellung von Homo-, Co- oder Ppropfcopolymeri-
 saten des Vinylchlorids durch Polymerisation von Vinyl-
 chlorid allein oder mit bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf
 30 eingesetztes Vinylchlorid, von mindestens einem Mono-
 meren, das mit Vinylchlorid copolymerisierbar ist und/
 oder von mindestens einem Polymeren, das mit Vinyl-
 chlorid ppropfcopolymerisierbar ist, in wässriger Sus-
 pension oder in Masse bei 30 bis 80 °C in Gegenwart
 35 von mindestens zwei öllöslichen, radikalbildenden Per-
 oxidgruppen enthaltenden Katalysatoren sowie gegebenen-

- 4-6 -

falls in Gegenwart von Suspendiermitteln und weiteren Zusatzstoffen, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren

- 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere,
5 Cumylperneodecanoat und
0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere,
mindestens eines weiteren, für die Polymerisation von
Vinylchlorid bekannten, Peroxidgruppen enthaltenden
Katalysators, der eine 1 Stunden-Halbwert-Temperatur
10 von 50 bis etwa 100 °C aufweist, verwendet werden.

Die 1 Stunden-Halbwert-Temperatur ist die Temperatur, bei der der entsprechende Katalysator innerhalb einer Stunde nur noch die Hälfte der ursprünglichen Peroxidgruppen enthält. Beispiele von für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten Peroxidgruppen enthaltenden Katalysatoren, die eine 1 Stunden-Halbwert-Temperatur von 50 bis etwa 100 °C aufweisen sind: Dilauroylperoxid, o,o'-Methyl-benzoylperoxid; o,o'-Dimethoxybenzoylperoxid; t-Butyl-perpivalat; t-Butyl-perneodecanoat; t-Amyl-perneodecanoat; Di-isopropyl-peroxydicarbonat. Bevorzugt werden Peroxydicarbonate, die 14 bis etwa 40 Kohlenstoffatome enthalten, eingesetzt, da diese in Verbindung mit Cumylperneodecanoat besonders geringe Wandbelagsbildung ergeben.
25 Beispiele für solche Peroxydicarbonate sind:
Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat; Dicyclohexyl-peroxydicarbonat; Dibenzyl-peroxydicarbonat; Di-cetyl-peroxydicarbonat und Dimyristil-peroxydicarbonat. Besonders günstige Ergebnisse werden mit Bis-(4-t-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat erhalten.

In Gegenwart von unter 0,001 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, Cumylperneodecanoat wird der erfundungsgemäße Effekt nicht mehr beobachtet. Das gleiche

- 7 -

- gilt, wenn in Gegenwart von weniger als 0,001 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, mindestens eines weiteren, für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten, Peroxidgruppen enthaltenden Katalysators mit einer 1-Stunden-Halbwert-Temperatur von 50 bis etwa 100 °C gearbeitet wird. Oberhalb 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, Cumylperneodecanoat wird die Polymerisationsreaktion schwerer beherrschbar und erfordert im allgemeinen einen unnötig hohen Aufwand zur Kühlung. Ähnliches gilt, wenn über 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, mindestens eines oben näher beschriebenen, Peroxidgruppen enthaltenden Katalysators verwendet werden. Vorteilhaft liegt die Einsatzmenge von Cumylperneodecanoat, wie auch von dem weiteren für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten Katalysator im Bereich von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere. Bei der Wahl der Katalysatormengen ist zweckmäßig das Molekulargewicht des eingesetzten Katalysators zu berücksichtigen, beziehungsweise sein Gehalt an der aktiven Peroxidgruppe. Je höher das Molekulargewicht und je geringer der Gehalt an aktiver Peroxidgruppe ist, umso mehr wird von dem jeweiligen Katalysator zweckmäßig eingesetzt.
- Der neben Cumylperneodecanoat verwendete Katalysator kann auch ein Gemisch aus mehreren Verbindungen sein. Zusätze von nicht Peroxidgruppen enthaltenden, für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten Katalysatoren, beispielsweise Azoverbindungen, sind möglich.
- Die Gesamtmenge der verwendeten Katalysatoren soll zweckmäßig nicht unter 0,01 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere liegen, da unterhalb dieses Wertes die Polymerisation im allgemeinen zu langsam verläuft.

- 8 -

Die Gesamtmenge sollte auch nicht über 0,5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, gewählt werden, da über diesem Wert die Polymerisation häufig schwerer beherrschbar wird. Besonders gute Ergebnisse werden im Bereich von 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, Gesamtmenge an verwendeten Katalysatoren erzielt.

Die Katalysatoren werden entweder als solche in feinverteilter Form der Polymerisationsmischung beigegeben oder zweckmäßig in Lösung, beispielsweise in Monomeren oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von für Polyvinylchlorid bekannten Weichmachern, oder in Dispersion, beispielsweise in Wasser, dispergiert.

Die Zugabe erfolgt bei einer absatzweisen (chargenweisen) Polymerisation im allgemeinen am Beginn der Polymerisation. Gewisse Anteile können auch nachträglich zugegeben werden. Bei einer kontinuierlichen Polymerisation erfolgt die Zugabe der Katalysatoren kontinuierlich im gleichen Maß, wie die Monomeren in die Polymerisationsmischung eingespeist werden. Auch hier ist die Zugabe eines Teils der Katalysatoren örtlich nach der Startstelle der Polymerisation möglich.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Polymerisation in Masse und insbesondere für die Polymerisation in wässriger Suspension. Hierbei können bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid, von mindestens einem Monomeren, das mit Vinylchlorid copolymerisierbar ist, und/oder von mindestens einem Polymeren, das mit Vinylchlorid propfcopolymerisierbar ist, zugesetzt werden. Vorzugsweise werden bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid, copolymerisierbare Monomere und/oder pfpropfcopolymerisierbare Polymere verwendet. Ins-

- 7 -

besondere kann das neue Verfahren auch für die Homopolymerisation von Vinylchlorid eingesetzt werden.

- Zur Copolymerisation mit Vinylchlorid sind beispielsweise eines oder mehrere folgender Monomerer geeignet:
- Olefine, wie Ethylen oder Propylen, Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat, -propionat, -butyrat, -2-ethylhexoat, Vinyl-isotridecansäureester; Vinylhalogenide, wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinyl-ether, Vinylpyridin, ungesättigte Säuren, wie Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacrylsäure und deren Mono- oder Diester mit Mono- oder Dialkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; Maleinsäureanhydrid; Maleinsäureimid sowie dessen N-Substitutionsprodukte mit aromatischen, cycloaliphatischen sowie gegebenenfalls verzweigten, aliphatischen Substitutionen; Acrylnitril, Styrol.
- Zur Pfropfcopolymerisation können beispielsweise vernetzte oder unvernetzte elastomere Polymerivate verwendet werden, die durch Polymerisation von einem oder mehreren folgender Monomerer erhalten wurden: Diene, wie Butadien, Cyclopentadien; Olefine, wie Ethylen, Propylen; Styrol, ungesättigte Säuren, wie Acryl- oder Methacrylsäure sowie deren Ester mit Mono- oder Dialkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Acrylnitril, Vinylverbindungen, wie Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinylhalogenide, wie Vinylidenchlorid und Vinylchlorid. Letzteres jedoch nur mit mindestens einem der zuvor genannten Monomeren. Zupfropfende Polymere werden zweckmäßig im beziehungsweise in den Monomeren gelöst oder in Form einer Dispersion eingesetzt.

- 8 - 10 -

Die Polymerisation kann auch unter Verwendung eines vor- beziehungsweise Saatpolymerisates durchgeführt werden.

- 5 Insbesondere bei der Polymerisation in wässriger Suspension wird in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-%, vor- zugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, von ein oder mehreren Suspensions-Stabilisa- 10 toren (Schutzkolloiden) gearbeitet. Hierzu sind die für die Polymerisation von Vinylchlorid bekannten Suspensions-Stabilisatoren geeignet, beispielsweise Cellulosederivate, wie Celluloseether, -ester, -amide; Gelatine; Polyvinylalkohol; Mischpolymerisate von Maleinsäure beziehungsweise deren Halbestern mit Styrolen; Mischpolymerisate von Vinylacetat mit N-Vinylacylamiden, beispielsweise N-Vinyl-N-methyl- 15 acetamid oder mit N-Vinylpyrrolidon(2). Vorzugsweise werden Celluloseether, beispielsweise Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und/oder teilacetylierte Poly- 20 vinylalkohole mit bis zu 50 Mol-% Acetatgruppen ver- wendet.

- Außerdem kann die Polymerisation in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Monomere, von einem oder mehreren Emulgatoren durchgeführt werden, wobei die Emulgatoren sowohl zur Voremulgierung der Monomeren allein wie auch bei der eigentlichen Polymerisation in Mischung mit den obengenannten Suspendiermitteln, 30 eingesetzt werden können.

- Als Emulgatoren können anionische, amphotere, kationi- sche sowie nichtionogene verwendet werden. Als anioni- sche Emulgatoren sind geeignet beispielsweise Alkali-, 35 Erdalkali-, Ammoniumsalze von Fettsäuren, wie Laurin-

- 11 -

- Palmitin- oder Stearinsäure, von sauren Phosphorsäure-
alkylestern, wie Diethylhexylphosphorsäure, von sauren
Fettalkoholschwefelsäureestern, von Paraffinsulfosäuren,
von Alkylarylsulfosäuren, wie Dodecylbenzol- oder Di-
5 butylnaphthalinsulfosäure, von Sulfobernsteinsäuredi-
alkylestern sowie die Alkali- und Ammoniumsalze von
epoxygruppenhaltigen Fettsäuren, wie Epoxystearinsäure,
von Umsetzungsprodukten von Persäuren, zum Beispiel
Peressigsäure mit ungesättigten Fettsäuren, wie Öl-
10 oder Linolsäure oder ungesättigten Oxyfettsäuren, wie
Rizinolsäure. Als amphotere beziehungsweise kationen-
aktive Emulgatoren sind beispielsweise geeignet:
Alkylbetaine, wie Dodecylbetalain sowie Alkylpyridinium-
salze, wie Laurylpyridiniumhydrochlorid, ferner Alkyl-
15 ammoniumalze, wie Oxethyldodecylammoniumchlorid. Als
nichtionogene Emulgatoren sind beispielsweise geeignet:
Teilfettsäureester mehrwertiger Alkohole, wie Glycerin-
monostearat, Sorbitmonolaurat, -oleat oder -palmitat,
Polyoxyethylenether von Fettalkoholen oder aromatischen
20 Hydroxyverbindungen, Polyoxyethylenester von Fettsäuren
sowie Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Kondensations-
produkte.
- Neben Katalysatoren, gegebenenfalls Schutzkolloiden
25 und/oder Emulgatoren kann die Polymerisation in Gegen-
wart von Puffersubstanzen, beispielsweise Alkaliacetate,
Borax; Alkaliphosphate, Alkalicarbonate, Ammoniak sowie
von Molekülgrößen-Reglern, wie beispielsweise aliphati-
tische Aldehyde mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor-
30 kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Di- und Trichlor-
ethylen, Chloroform, Methylenchlorid, Mercaptane und
Propan, durchgeführt werden.

- 10 - 12 -

Beispiele weiterer geeigneter Polymerisationshilfsstoffe finden sich in H. Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerivate", Auflage 1965, Seiten 13 bis 34.

5

Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 30 bis 80, vorzugsweise bei 40 bis 65 und insbesondere bei 45 bis 60 °C, ausgeführt, wobei gegebenenfalls unter Rückflußkühlung, Verwendung von 2 oder mehreren Rührgeschwindigkeiten und/oder Temperaturstufen polymerisiert werden kann. Der pH-Wert der Polymerisationsflotte sollte zwischen 2 und etwa 9, vorzugsweise zwischen 3 und 7, liegen.

15

Während der Polymerisation können ein oder mehrere folgender Stoffe, gegebenenfalls unter Konstanthaltung des Füllvolumens des Polymerisationsgefäßes, zugegeben werden: Wasser, wässrige Lösungen, Monomere, Katalysatoren, Cokatalysatoren, weitere Polymerisationshilfsstoffe, wie zum Beispiel Regler, Puffersubstanzen, Emulgatoren, Suspendiermittel.

25

Erfnungsgemäß hergestellte Polymerivate können nach bekannten Verfahren sowohl in wässriger Dispersion, als wasserfeuchter Kuchen oder im pulverförmigen feuchten oder trockenen Zustand von restlichen Monomeren, insbesondere Vinylchlorid befreit werden.

30

Die Aufarbeitung einer wässrigen Polymerisat-Suspension zum trockenen Pulver erfolgt ebenfalls nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Dekantieren der Hauptmenge der wässrigen Phase in einer Dekanter-Zentrifuge und Trocknen des so erhaltenen wasserfeuchten Kuchens in einem Strom- oder Wirbelbett-Trockner.

- 13 -

So erhaltene pulverförmige Polymerivate können wie bisher übliche Polymerivate des Vinylchlorids, beispielsweise durch Strangpressen, Spritzgießen oder Kalandrieren, thermoplastisch verarbeitet werden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine Polymerisation mit sehr ausgeglichener Wärmetönung, wodurch die Kühlkapazität der Apparaturen optimal genutzt und dadurch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden können.

10

Gleichzeitig wird eine erheblich geringere Bildung von Wandbelägen an den Polymerisationsreaktoren festgestellt als bei vergleichbaren Verfahren nach dem Stand der Technik. Infolge dieser geringeren Wandbelagsbildung enthalten die erzeugten Polymerivate weniger Verunreinigungen, insbesondere Grobanteile und Partikel, die thermoplastisch schwer aufschließbar sind und nach der Verarbeitung Inhomogenitäten ergeben, die als "Fischäugen" oder "Stippen" bekannt sind. Die nach dem neuen Verfahren erzeugten Polymerivate eignen sich für alle üblichen Thermostabilisierungen. Insbesondere bei Stabilisierung mit bleihaltigen Verbindungen wird eine geringere Verfärbungsneigung festgestellt.

20

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Zum Vergleich mit Verfahren gemäß dem Stande der Technik wurden eine Reihe von Vergleichsversuchen durchgeführt, die nachfolgend mit Buchstaben gekennzeichnet sind und wegen der besseren Übersicht zusammen mit den Ergebnissen der mit Zahlen gekennzeichneten erfindungsgemäßen Beispiele in einer Tabelle zusammengestellt sind.

25

30

Zur Charakterisierung des ausgeglichenen Temperaturverlaufs während der Polymerisation werden angegeben:

ORIGINAL INSPECTED

- 12 - 14 -

Die Laufzeit eines Polymerisationsansatzes in Stunden bis zum Erreichen des im Text bei jedem Beispiel angegebenen Umsatzes (86 bis 90 % mit Ausnahme von Vergleichsversuch D).

5 Das Maximum der Differenz in °C zwischen der Innentemperatur des Polymerisationsgefäßes und der Temperatur des Kühlmantels = ΔT_{\max} . Je größer diese Differenz ist, umso mehr Wärme wird durch das Kühlmedium abgeführt.

Diese Größe ist ein Maß für die maximale Wärmeabfuhr.

10 Die Zeit in Stunden t während der bei einem Polymerisationsansatz mit maximaler Wärmeabfuhr gearbeitet wird. Diese Zahl ist ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Polymerisation.

15 Nach jedem Polymerisationsansatz wird der Reaktor mit einem unter 6 bar Druck austretenden Wasserstrahl von locker anhaftenden Suspensionsresten gereinigt. Nach jeweils 3 Ansätzen und Druckwasserreinigung werden der 20 Reaktor und die Einbauten (Rührer etc.) von den festhaftenden, mit Druckwasser nicht entfernbaren Belägen befreit und diese gewogen. Die Belagsmenge wurde nur bei den Vergleichsversuchen B und C sowie dem Beispiel 1 festgestellt und ist in der nachfolgenden Tabelle in g 25 angegeben.

Der K-Wert wird nach DIN 53 726 gemessen, wobei als Lösungsmittel Cyclohexanon verwendet wird.

30 Für alle nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche wird ein Autoklav aus Chromnickelstahl (V2A-Stahl) verwendet, der 400 l Inhalt hat und mit Rührer, Stromstörer und einer Temperaturregelanlage ausgestattet ist.

- 13 - 15 -

Vergleichsversuch A

In den oben näher beschriebenen Autoklaven werden 220 l vollentsalztes Wasser, in welchem 58 g eines teilacetylierten Polyvinylalkohols und 42 g einer Methylcellulose 5 gelöst sind, zusammen mit 256 g eines Sorbitanfettsäureesters und 82 g Bis(4-t-butyl-cyclohexyl)-peroxydicarbonat gegeben. Nach dem Schließen des Autoklaven wird die darin befindliche Luft durch Evakuieren entfernt und 135 l Vinylchlorid eindosiert. Nach Einschalten 10 des Rührers wird der Kesselinhalt aufgeheizt und die Polymerisation bei 55 °C durchgeführt; es stellt sich ein Vinylchlorid-Druck von 910 kPa ein. Wenn der Druck auf 760 kPa abgefallen ist, was einem Umsatz von 86 % entspricht, wird die Polymerisation abgebrochen und die 15 Suspension aufgearbeitet. Man erhält ein Produkt des K-Wertes 70, das zur thermoplastischen Verarbeitung, zusammen mit üblichen Weichmachern, geeignet ist. Die während der Polymerisation ermittelten Werte sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

20

Vergleichsversuch B (analog DE-AS 19 15 386)

Es wird wie im Vergleichsversuch A verfahren, als Katalysatoren werden jedoch 34 g Di-isopropyl-peroxydicarbonat und 15 g Acetyl-cyclohexylsulfonylperoxid verwendet.

Nach drei Ansätzen, wobei der Polymerisationsautoklav zwischendurch wie oben beschrieben mit Druckwasser gereinigt wird, werden aus dem Reaktor von Wandung, Stromstörer und Rührer insgesamt 410 g eines sehr harten Belages entfernt.

Vergleichsversuch C (analog DE-AS 21 39 680)

Es wird wie im Vergleichsversuch A verfahren, als 35 Katalysatoren werden jedoch 60 g Dicetyl-peroxydicarbonat und 18 g Acetyl-cyclohexylsulfonylperoxid ver-

- 16 -

wendet. Nach drei Ansätzen mit Zwischenreinigung werden aus dem Reaktor, einschließlich Rührer und Stromstörer, 172 g festsitzender Beläge entfernt.

5 Vergleichsversuch D

Es wird verfahren wie im Vergleichsversuch A, als Katalysator werden jedoch 84 g Cumylperneodecanoat ohne weitere Zusätze verwendet. Die Polymerisation schreitet langsam voran. Nach 12 Stunden war der sonst übliche Enddruck noch nicht erreicht. Die Polymerisation wurde bei einem Druck von 890 kPa abgebrochen. Gemessene Werte siehe Tabelle.

Beispiel 1

15 Es wird wie im Vergleichsversuch A verfahren, als Aktivatoren werden jedoch 51 g Bis(4-t-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat und 35 g Cumylperneodecanoat verwendet. Nach drei Ansätzen mit Zwischenreinigung werden von der Reaktorinnenwand, dem Rührer und dem Stromstörer 20 64 g festsitzender Belag entfernt.

Beispiel 2

In dem oben näher beschriebenen Autoklaven werden 208 l voll entsalztes Wasser, in welchem 147 g eines teilacetylierten Polyvinylalkohols gelöst sind, zusammen mit 25 136 g eines wasserunlöslichen, teilacetylierten Polyvinylalkohols, 39 g o,o'-Dimethyl-benzoylperoxid, 42 g Bis(4-t-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat und 36 g Cumylperneodecanoat gegeben.
30 Nach Schließen des Autoklaven wird die darin befindliche Luft durch Evakuieren entfernt und 138 l Vinylchlorid und 18 l Vinylacetat eindosiert. Nach dem Einschalten des Rührers wird der Kesselinhalt aufgeheizt und die Polymerisation bei 61 °C durchgeführt; es 35 stellt sich ein Vinylchlorid-Druck von 1010 kPa ein. Wenn der Druck auf 610 kPa abgefallen ist, was einem

- 15 = 17 -

- Umsatz von 90 % entspricht, wird die Polymerisation beendet und die Suspension aufgearbeitet. Man erhält ein Produkt vom K-Wert 60, das 10 Gew.-%, bezogen auf Polymeres, polymerisierte Vinylacetat-Einheiten enthält und
- 5 zur thermoplastischen Verarbeitung ohne Weichmacher geeignet ist. Die während der Polymerisation gemessenen Werte sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Beispiel 3

- 10 In dem oben näher beschriebenen Autoklaven werden 210 l voll entsalztes Wasser, in welchem 78 g eines teilacetylierten Polyvinylalkohols und 270 g einer Methylcellulose gelöst sind, zusammen mit 27 g eines Sorbitanfettsäureesters, 35 g o,o'-Dimethylbenzoylperoxid und 39 g Cumylperneodecanoat gegeben. Nach dem Schließen des Autoklaven wird die darin befindliche Luft durch Evakuieren entfernt und 135 l Vinylchlorid eindosiert. Nach Einschalten des Rührers wird der Kesselinhalt aufgeheizt und die Polymerisation bei 60 °C durchgeführt; es stellt
- 15 sich ein Vinylchlorid-Druck von 1030 kPa ein. Wenn der Druck auf 610 kPa abgefallen ist, was einem Umsatz von 90 % entspricht, wird die Polymerisation abgebrochen und die Suspension aufgearbeitet. Man erhält ein Produkt vom K-Wert 65, das zur thermoplastischen Verarbei-
- 20 25 tung mit Zusatz von üblichen Weichmachern geeignet ist.

- In nachfolgender Tabelle sind die Prozentangaben als Gewichtsprozent, bezogen auf eingesetztes Monomeres beziehungsweise eingesetztes Monomerengemisch, zu verstehen.

ORIGINAL INSPECTED

~~- 16 - 18 -~~

T A B E L L E

Vergleichsversuch / Beispiel	eingesetzte Katalysatoren	Laufzeit (h)	ΔT_{max} (°C)	t (h)	Belagsmenge nach 3 Ansetzen (g)
A	0,066 % Bis(4-t-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat	6,0	35,5	0	-
	0,012 % Acetyl-cyclohexylsulfonylperoxid	5,9	25,5	2,5	410
B	0,027 % Di-isopropyl-peroxydicarbonat	6,0	26,5	3,2	172
	0,048 % Dicetyl-peroxydicarbonat	6,0	26,5	3,2	172
C	0,014 % Acetyl-cyclohexylsulfonylperoxid	>12	20,5	1,5	-
	0,067 % Cumylperneodecanoat	5,0	28,5	3,5	64
D	0,041 % Bis(4-t-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat	5,0	28,5	3,5	64
	0,028 % Cumylperneodecanoat	-	-	-	-
1	0,029 % Bis(4-t-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat *)	4,5	34	2,8	-
	0,027 % o,o'-Dimethylbenzoylperoxid *)	-	-	-	-
	0,025 % Cumylperneodecanoat *)	-	-	-	-
2	0,028 % o,o'-Dimethylbenzoylperoxid	5,5	31	3,2	-
	0,031 % Cumylperneodecanoat	-	-	-	-
3	0,028 % o,o'-Dimethylbenzoylperoxid	-	-	-	-
	0,031 % Cumylperneodecanoat	-	-	-	-

*) bezogen auf Monomerengemisch